This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

N° de publication :

(à'n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

2 634 209

N° d'enregistrement national :

88 09764

(51) Int CI⁵: C 07 F 15/00; B 01 J 31/24, 31/28; C 07 C 45/50, 47/00.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

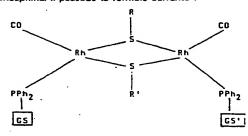
۸ 1

- -(22) Date de dépôt : 13 juillet 1988.
- (30) Priorité:

- (71) Demandeur(s): INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE I.N.P.T., Etablissement public à caractère scientifique, culturel et professionnel. — FR.
- (43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 3 du 19 janvier 1990.
- Références à d'autres documents nationaux apparentés :
- (72) Inventeur(s): Philippe Kalck; Francoise Serein-Spirau; Alain Thorez.
- (73) Titulaire(s):
- (74) Mandataire(s): Cabinet Barre, Gatti et Laforgue.
- Nouveau composé organométallique supporté, procédé de préparation, et application comme catalyseur d'hydroformylation.
- L'invention concerne un nouveau composé organométallique supporté susceptible de jouer le rôle de catalyseur d'hydroformylation, notamment dans la réaction de transformation d'un alcène en un aldéhyde correspondant. Ce catalyseur comprend un cœur dinucléaire rhodié dicarbonyle dithiolato, lié à deux groupes supports fonctionnalisés par un groupement diphénilphosphine. Il possède la formule suivante :

l'atome de phosphore de ce groupement, chaque soufre du cœur dinucléaire portant un radical hydrocarboné R ou R' à nombre de carbones compris entre 1 et 20. Ce composé organométallique possède une activité catalytique remarquable à l'égard des réactions d'hydroformylation, sans perte d'activité au cours de la réaction, et avec possibilité de récupération en vue d'un recyclage. De plus, il conditionne une sélectivité très élevée vis-à-vis de la formation des aldéhydes linéaires.

14 209 - A1



Chaque groupement diphénylphosphine des groupes-supports GS et GS' est coordonné au rhodium par l'intermédiaire de

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE. 27, rue de la Convention - 75732 PARIS CEDEX 15

1

NOUVEAU COMPOSE ORGANOMETALLIQUE SUPPORTE, PROCEDE DE PREPARATION, ET APPLICATION COMME CATALYSEUR D'HYDROFORMYLATION

organométallique supporté du type comprenant un coeur dinucléaire rhodié. Elle s'étend à un procédé de préparation de ce nouveau composé et à ses applications catalytiques en phase hétérogène, en particulier comme catalyseur 10 d'hydroformylation d'alcène en vue d'obtenir l'aldéhyde correspondant.

Les réactions d'hydroformylation visent à transformer des alcènes notamment d'origine végétale ou provenant de coupes pétrolières, en aldéhydes qui sont des 15 corps à forte valeur ajoutée, très utilisés dans la chimie des plastiques et en chimie organique. Ces réactions, qui sont de type catalytique, présentent donc une grande importance sur le plan économique et ont fait l'objet de nombreux travaux.

Connues depuis plus de 40 ans, ces réactions 20 étaient initialement mises en oeuvre en phase homogène. Les premières réactions ont utilisé des catalyseurs au cobalt, mais les conditions de mise en oeuvre étaient extrêmement dures (pression : 200 bars ; température : 250° C).

Les catalyseurs au rhodium ont ensuite été 25 étudiés afin d'adoucir les conditions de mise en oeuvre ; ainsi sont connus deux types de catalyseur au rhodium :

. d'une part, un catalyseur mononucléaire

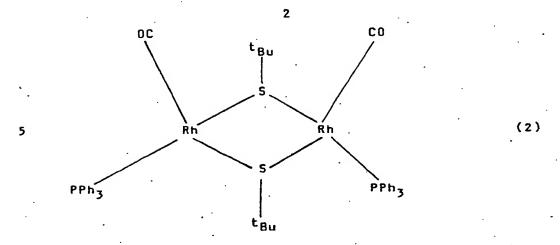
(WILKINSON) de formule :

PPh₃—Rh CO (1)

30

. d'autre part, un catalyseur dinucléaire de

formule :

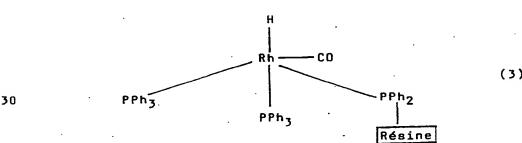


Toutefois, dans les réactions conduites en la récupération des produits 10 phase homogène, l'hydroformylation est délicate et s'accompagne d'une dégradation et d'une perte du catalyseur.

Il est à noter que le brevet FR nº 84.16007 prévoit un déroulement en milieu biphasique organique/aqueux 15 afin de tenter de faciliter la séparation du catalyseur des produits de la réaction.

Pour tenter de remédier aux défauts des réactions connues, ont été étudiés des catalyseurs supportés au rhodium, qui permettent une séparation facile par simple 20 filtration du catalyseur et des produits formés.

En premier lieu, Pittman a proposé de greffer le catalyseur mononucléaire (1) sur une résine possédant des groupements PPh, ("Pittman and Hirao J. Org. Chem. Vol 43, nº 4, 1978"). Ce greffage fournit un catalyseur comprenant un 25 coeur mononucléaire rhodié sur lequel le ligand PPh2 de la résine est directement lié par une liaison au rhodium, selon la formule :



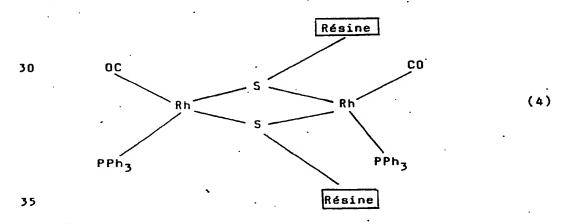
La catalyse de la réaction d'hydroformylation s'effectue par perte d'un ligand phosphoré du catalyseur et coordination de l'alcène.

Toutefois, ce système catalytique présente les défauts suivants : nécessité de travailler à moyenne pression (entre 10 et 40 bars), mauvaise sélectivité vis-à-vis des aldéhydes linéaires, apparition d'une réaction parasite d'isomérisation de l'alcène qui a tendance à réduire le 10 rendement de l'hydroformylation, formation d'agglomérats inactifs ("clusters") entre plusieurs molécules du catalyseur diminuant l'activité de celui-ci.

On sait que les catalyseurs dinucléaires au rhodium (type formule 2) permettent généralement de mettre en 15 oeuvre l'hydroformylation dans des conditions plus douces que les catalyseurs mononucléaires (formule 1 ou 3).

Les auteurs du brevet FR n° 77.33865 ont tenté de profiter de ces meilleures performances en réalisant un système catalytique par greffage du catalyseur dinucléaire 20 (2) sur une résine ; toutefois, pour préserver l'activité catalytique que l'on attribuait aux groupements PPh₃ (par analogie avec les mécanismes de la catalyse mononucléaire), ils se sont attachés à laisser intacts les groupements PPh₃ du catalyseur et ont utilisé les ponts soufrés pour réaliser le 25 greffage qui s'effectue au moyen d'une résine polystyrénique possédant des groupements thiol.

Ainsi, le catalyseur visé dans ce brevet possède la formule suivante :



Toutefois, il semble qu'un tel catalyseur ne soit pas utilisé en pratique, essentiellement en raison du fait qu'il se désactive au cours de la réaction 5 d'hydroformylation, ce qui exige de le remplacer et interdit tout recyclage.

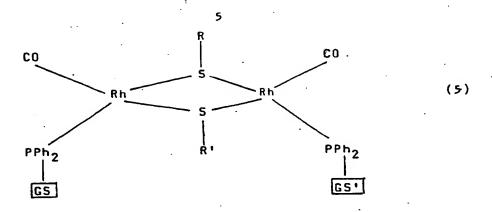
La présente invention se propose de fournir un nouveau composé organométallique supporté du type comprenant un coeur dinucléaire rhodié, afin de pouvoir servir 10 de catalyseur dans des réactions d'hydroformylation avec des conditions de mise en oeuvre douces (pressions inférieures à 10 bars, températures inférieures à 120° C et notamment de l'ordre de 50 à 80° C).

Un objectif de l'invention est de remédier au 15 défaut du catalyseur dinucléaire rhodié proposé dans le brevet n° 77.33865, en fournissant un nouveau catalyseur de ce type, cui conserve son activité au cours de l'hydroformylation et puisse être récupéré sans fuites trop élevées de rhodium en vue d'être recyclé.

20 Un autre objectif est de fournir un catalyseur bénéficiant dans l'hydroformylation des alcènes d'une sélectivité très élevée vis-à-vis de la formation des aldéhydes linéaires qui sont les composés les plus recherchés en pratique.

Un autre objectif est de fournir un catalyseur conduisant à une vitesse de réaction et un taux de conversion élevés. En particulier, l'invention vise un catalyseur d'hydroformylation qui autorise des vitesses de réaction compatibles avec un travail en continu dans des 30 installations d'encombrement raisonnable.

A cet effet, le nouveau composé organométallique supporté visé par l'invention possède la formule suivante :



dans laquelle G5 et G5' sont des groupes-supports, chacun 10 constitué par un composé solide fonctionnalisé par un groupement diphénylphosphine qui est coordonné au rhodium par l'intermédiaire de l'atome de phosphore de ce groupement, et dans laquelle chaque soufre porte un radical hydrocarboné R ou R' à nombre de carbones compris entre l et 20.

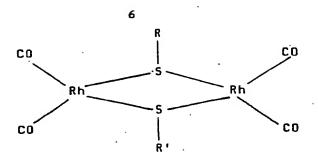
Un tel composé se caractérise en ce que le coeur rhodié dinucléaire est greffé sur deux molécules des groupes-supports, par ses atomes de rhodium grâce aux groupements PPh₂ de la résine (contrairement au catalyseur (4) où le greffage est réalisé au moyen de groupements thiols de 20 la résine sur les ponts soufrés du coeur dinucléaire).

Les deux groupes-supports GS, GS' (identiques ou différents) peuvent être indépendants ou liés entre-eux (en général, les deux formes existent dans un même produit). De façon connue en soi, ces groupes-supports peuvent en 25 particulier être des groupes polymériques choisis parmi les suivants : polyéthylène, chlorure de polyvinyle, polystyrène, poly(styrène-divinylbenzène), polysiloxane. Ils peuvent aussi être des groupes minéraux du type silice greffée.

Les radicaux R et R' peuvent notamment être 30 choisis parmi les suivants : butyle (en particulier tertiobutyle), méthyle, phényle, benzyle.

Un tel composé organométallique supporté bénéficie d'une préparation extrêmement simple et peu onéreuse, qui consiste :

35 . à dissoudre dans un solvant organique un précurseur rhodié tétracarbonyle de formule :



où R et R! sont des radicaux hydrocarbonés à nombre de 10 carbones compris entre 1 et 20,

et à mélanger ce précurseur dissous avec au moins un ligand solide GS-PPh₂ et/ou GS'-PPh₂, constitué par un groupe-support GS ou GS' fonctionnalisé par un groupement diphénylphosphine.

15 Ce mélange conditionne l'apparition d'une réaction spontanée de greffage du précurseur par substituti n de deux de ses carbonyles.

Le précurseur dissous et le ligand solide sont de préférence mélangés dans des proportions telles que le 20 rapport atomique P/Rh soit au moins égal à 1 de façon à conditionner dans le produit la présence de ligands phosphorés non coordonnés.

De façon inattendue, les expérimentations ont démontré que le composé organométallique supporté conforme à 25 l'invention (5) possède une activité catalytique tout à fait remarquable à l'égard des réactions d'hydroformylation et ce, malgré la disparition des groupements PPh3 du précurseur ; il est à l'heure actuelle difficile d'expliquer les mécanismes par lesquels s'effectue la catalyse.

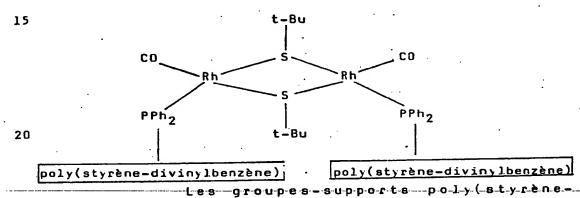
L'hydroformylation d'alcène en aldéhyde correspondant consiste à faire réagir l'alcène avec de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. Cette réacti n effectuée en présence du catalyseur (5) conforme à l'invention peut être conduite à une température comprise entre 20° C t 120° C et préférentiellement entre 50° C et 80° C. La pression n'est pas critique et peut être la pression ambiante ; toutefois on préfèrera en pratique une petite surpression comprise entre 2 à 10 bars (notamment de l'ordre de 5 bar), de façon à augmenter le taux de conversion.

Ces conditions douces de mise en euvre conduisent à un taux de conversion remarquable et une sélectivité très élevée vis-à-vis de la formation des 5 aldéhydes linéaires. De plus, le catalyseur n'est pas consommé, ni désactivé, et peut être séparé par simple filtration en vue d'être intégralement récupéré et recyclé.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention et son application à la catalyse 10 d'hydroformylation d'alcènes.

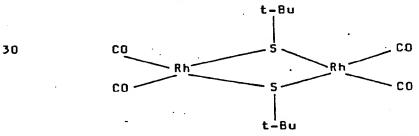
EXEMPLE 1 : Préparation d'un composé organométallique conforme à l'invention

Le composé organométallique visé dans cet exemple possède la formule suivante :



divinylbenzène) peuvent être, soit non liés les uns aux autres, soit au contraire liés entre eux, les deux types de 25 configurations se présentant le plus fréquemment de façon simultanée.

La préparation de ce composé a été réalisée à partir du précurseur tétracarbonyle suivant :



Ce précurseur tétracarbonyle est fabriqué de

façon connue en soi (P. KALCK, R. POILBLANC, Inorg. Chem. 14 (1975), 2927) par carbonylation du trichlorure de rhodium trihydraté qui conduit au composé Rh₂ (4 - Cl)₂ (CO)₄, puis par addition de deux équivalents de HS-t-Bu. Le précurseur ainsi préparé est recristellisé à partir d'une solution d'éther de pétrole en vue de sa purification.

La préparation du composé organométallique conforme à l'invention consiste à dissoudre à froid le 10 précurseur tétracarbonyle précité dans du toluène à raison de 0,1 g de précurseur pour 20 ml de toluène désaéré. La dissolution est faite sous atmosphère inerte.

Ensuite, on ajoute à la solution obtenue 5 g de résine poly(styrène-divinylbenzène) réticulée à 2 % de 15 divinylbenzène, fonctionnalisée par des groupements PPh₂ à raison de 3 milliéquivalents de phosphore par gramme d résine. La résine utilisée en l'exemple étant la résine "Réf : n° 93093" distribuée par la Société "fluka". Ce mélange est effectué à 20° C sous atmosphère inerte (azote) à pression 20 ambiante, avec une agitation magnétique pendant 15 minutes.

Les proportions ci-dessus indiquées correspondent à un rapport atomique P/Rh égal à 30.

A la fin de la réaction, on interrompt l'agitation, on laisse décanter le milieu, on filtre la poudre 25 solide obtenu, on la lave à l'éther de pétrole et on la sèche sous pression réduite.

Le composé obtenu sous forme de fine poudre ocre est caractérisé par infrarouge : on enregistre deux vibrations d'extension CO à 1995 et 1967 cm⁻¹ qui sont 30 caractéristiques de la formule indiquée plus haut.

EXEMPLE 2: Réaction catalytique d'hydroformylation

Le composé organométallique préparé à l'exemple l est utilisé comme catalyseur dans plusieurs réactions d'hydroformylation d'alcène en aldéhyde. Le composé peut être préparé préalablement comme précisé à l'exemple l, puis introduit dans un réacteur d'hydroformylation ; il est également possible de réaliser, in situ, directement la préparation sus-évoquée à l'intérieur du réacteur immédiatement avant la réaction catalytiqu (résultats

identiques).

La réaction a été effectuée avec plusieurs alcènes : octène-1, hexène-1, allyl-benzène ou propényl-5 benzène (en l'exemple estragole), vinyl-2-furanne, à des températures variables (50° C, 80° C), des pressions variables (2 bars, 5 bars, 8 bars), avec des proportions variables dans le mélange gazeux réactif H₂/CO (mélange équimolaire l/1, mélange 2/1), et des solvants différents (toluène, dichloro l-10 2 éthane).

Le déroulement de chaque essai a consisté à disposer le composé organométallique précité dans le réacteur à raison d'environ 2,5 g, à fermer ledit réacteur et le mettre sous pression réduite. L'alcène à transformer est dissous dans le solvant à raison de 5 cm³ d'alcène pour 20 cm³ de solvant et l'ensemble est introduit dans le réacteur par aspiration (25 cm³). Une turbine centrale permet d'agiter le milieu réactionnel et une circulation d'eau chaude dans la double enveloppe du réacteur permet de chauffer le milieu réactionnel 20 à la température choisie. Lorsque celle-ci est atteinte, l'on envoie le mélange gazeux réactif H2/CO à la pression de travail choisie.

Au bout de 5 heures, la manipulation est arrêtée et, après refroidissement, le milieu réactionnel est 25 extrait du réacteur et le catalyseur est séparé par filtration. Après lavage à l'éther de pétrole, il est recyclé pour une nouvelle manipulation.

La phase liquide est analysée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de 30 masse en vue de déterminer le taux de conversion Tc (quantité d'aldéhyde produite rapportée à la quantité d'alcène introduite), la sélectivité en aldéhyde linéaire n (quantité

d'aldéhyde linéaire obtenue rapportée à la quantité totale d'aldéhyde produite); de plus, la quantité de rhodium perdue par le catalyseur pendant chaque manipulation a été dosée par absorption atomique de façon à déterminer le rapport R_{Rh} de cette quantité perdue à la quantité totale de rhodium introduite. Le tableau ci-dessous résume les résultats 40 obtenus :

RRh	CN C	<0,02 % 0,8 % <0,02 %	0,04 % ND
u + u	91 94. 97	96 97,4 98,6	96,6 n = 19 % 1 = 81 %
To	20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 2	95 % 60 % 70 %	75 %
Solvant	Toluène Toluène Toluène Toluène	Toluène Dichloro- éthane · Toluène	Toluène Toluène
Pression	5 bars 5 bars 8 bars 2 bars	5 bars 5 bars 5 bars	5 bars 5 bars
Température	3 .08 80° C 80° C	80° C	80° C
Mélange gazeux H ₂ /C0	1/1 1/1 1/1	1/1 1/1 2/1	1/1
Alcène	Octène-1	llexène-1	Estragole Vinyl-2-furanne

(ND signifi non déterminé).

Il est à noter que, même avec un mélange gazeux 2/l enrichi en hydrogène, l'on n'observe pas la 5 formation de produits secondaires d'hydrogénation quel que soit l'essai.

On constate que le catalyseur conforme à l'invention conduit à un taux de conversion élevé en aldéhyde, à une excellente sélectivité en aldéhyde linéaire qui sont les 10 plus recherchés et à de très faibles pertes en rhodium qui permettent de le recycler en conservant son activité catalytique.

EXEMPLE 3: Préparation d'un autre composé organométallique conforme à l'invention

15 Le composé organométallique visé dans cet exemple est le suivant :

La préparation de ce composé est similaire à 25 celle du précédent à partir du précurseur tétracarbonylé :

30

le rapport atomiqu P/Rh étant id ntique à celui de l'exemple 1 (30).

EXEMPLE 4 : Réaction catalytique

Le composé préparé à l'exemple 3 a été utilisé comme catalyseur d'hydroformylation de l'octène-l dans 5 une procédure de manipulation identique à celle de l'exemple 2, dans les conditions suivantes :

- mélange gazeux : $H_2/C0 = 1/1$
- température : 80° C
- pression : 5 bars
- 10 solvent : toluène
 - durée : 5 heures

Le taux de conversion Tc obtenu est de 74 % et la sélectivité \underline{n} de 92 %.

n+i

15 <u>EXEMPLE 5</u>: <u>Préparation de composés eyant des rapports P/Rh</u> <u>différents</u>

Les composés organométalliques visés dans cet exemple possèdent la même formule que celle de l'exemple l, mais avec un rapport atomique P/Rh qui a été ajusté à des 20 valeurs différentes : 10 et 20. Ce rapport est réglé en ajustant la quantité de résine par rapport à la quantité de rhodium lors de la préparation (quantité divisée par 3 ou par 1,5).

Dans ces composés, l'excès de ligand 25 phosphoré est moindre que dans le composé de l'exemple l (quantité de ligand phosphoré non coordonné plus faible).

EXEMPLE 6 : Réaction catalytique

Les composés préparés à l'exemple 5 sont utilisés dans des réactions d'hydroformylation de l'hexène-l 30 selon la même procédure que celle de l'exemple 1, dans les mêmes conditions que l'exemple 4.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus :

	13				
	Catalyseur	Tc	<u>0</u>	R _{Rh}	
	P/Rh	·	n+i		
_	10	85 %	95 %	< 0,02 %	
. 5	20	92 %	92,4 %	0,02 %	

On constate qu'un excès de ligand phosphoré dans le catalyseur accroît le taux de conversion de la réaction, mais il n'apparaît pas de corrélation évidente entre cet excès et la sélectivité.

10 EXEMPLE 7 : Recyclage

15

On reproduit de façon répétitive une réaction d'hydroformylation de l'hexène-l avec le catalyseur de l'exemple l dans les conditions suivantes :

- mélange H_2/CO : 1/1

- température : 80° C

- solvant : toluène .

- pression : 5 bars

- durée : 5 heures

Les résultats des essais avec le catalyseur 20 avant utilisation (n° 1), après une utilisation (n° 2) et après deux utilisations (n° 3) sont résumés ci-après :

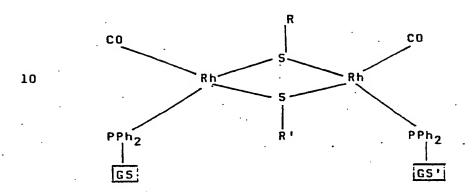
<u>.</u>	Catalyseur	Tc	<u>n</u> n+i	R _{Rh}
	n° 1	95 %	96 %	< 0,02 %
25	nº 2	95 %	96,6 %	0,02 %
_	nº 3	98 %	97,9 %	0,14 %

Il semble que des recyclages soient bénéfiques au taux de conversion et à la sélectivité (tout au moins sur un nombre limité de recyclages) ; par contre la 30 fuite de rhodium a tendance à croître.

14

REVENDICATIONS

1/ - Composé organométallique supporté, du type comprenant un coeur dinucléaire rhodié dicarbonyle 5 dithiolato, lié à deux groupes-supports fonctionnalisés, caractérisé en ce qu'il possède la formule suivante :



dans laquelle GS et GS! sont des groupes-supports, chacun 15 constitué par un composé solide fonctionnalisé par un groupement diphénylphosphine qui est coordonné au rhodium par l'intermédiaire de l'atome de phosphore de ce groupement, et dans laquelle chaque soufre porte un radical hydrocarboné R ou R' à nombre de carbones compris entre 1 et 20.

2/ - Composé organométallique selon la revendication l, dans lequel les deux groupes-supports GS et GS' sont des groupes polymériques choisis parmi les suivants : polyéthylène, chlorure de polyvinyle, polystyrène, poly(styrène-divinylbenzène), polysiloxane.

25 3/ - Composé organométallique selon la revendication l, dans lequel les groupes-supports GS et GS' sont des groupes minéraux du type silice greffée.

4/ - Composé organométallique selon l'une des revendications 1, 2 ou 3, dans lequel les radicaux R et R' 30 sont choisis parmi les suivants : butyle, méthyle, phényle, benzyle.

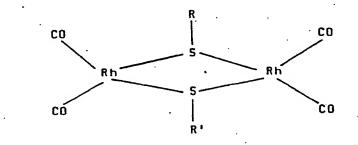
5/ Catalyseur d'hydroformylation en phase hétérogène, constitué par un composé organométallique supporté conforme à l'une des revendications l à 4.

6/ - Catalyseur d'hydroformylation selon la revendication 5, dans l quel haque radical R, R' est un

tertio-butyle et chaque groupe-support GS, GS' est un poly(styrène-divinylbenzène).

7/ - Procédé de préparation d'un composé 5 organométallique supporté conforme à l'une des revendications l à 4, caractérisé en ce qu'il consiste :

. à dissoudre dans un solvant organique un précurseur rhodié tétracarbonyle de formule :



où R et R' sont des radicaux hydrocarbonés à nombre de carbones compris entre 1 et 20,

et à mélanger ce précurseur dissous avec au moins un ligand solide GS-PPh₂ et/ou GS'-PPh₂, constitué par 20 un groupe-support GS ou GS' fonctionnalisé par un groupement diphénylphosphine.

8/ - Procédé de préparation selon la revendication 7, dans lequel l'on mélange le précurseur dissous et le ligand solide dans des proportions telles que le 25 rapport atomique P/Rh soit au moins égal à l.

9/ - Procédé de préparation selon l'une des revendications 7 ou 8, dans lequel le précurseur est dissous dans un solvant parmi les suivants : toluène, dichloro 1-2 éthane, dichlorobenzène, méthanol.

10/ - Procédé d'hydroformylation d'alcène en phase hétérogène en vue d'obtenir l'aldéhyde correspondant, du type consistant à faire réagir l'alcène avec de l'hydrogène et du monoxyde de carbone en présence d'un catalyseur, caractérisé en ce que l'on choisit le catalyseur conforme à la revendication 5 et en ce que l'on conduit la réaction à une température comprise entre 20° C et 120° C.

11/ - Procédé d'hydroformylation selon la rev ndication 10, dans lequel la réacti n est conduite à une

10

15

pression comprise entre 2 et 10 bars, à une température comprise entre 50° C et 80° C.

12/ - Procédé selon l'une des 5 revendications 10 ou 11, dans lequel, après la réaction d'hydroformylation, on sépare le catalyseur du milieu par filtration, et on le lave en vue d'un recyclage.